

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-147417

⑬ Int.Cl.⁴C 08 F 220/14
2/02
212/08
222/06

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月3日

7308-4J
7102-4J
7016-4J
7308-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性メタクリル系樹脂の製造法

⑮ 特願 昭59-3317

⑯ 出願 昭59(1984)1月11日

⑰ 発明者 中井 芳雄 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑰ 発明者 佐藤 文男 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑰ 出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑰ 代理人 弁理士 吉澤 敏夫

明細書

1. 発明の名称

耐熱性メタクリル系樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

1. メタクリル酸メチル、無水マレイン酸および少なくとも1種の芳香族ビニル化合物よりなる単量体混合物を重合反応器に供給して、100～180℃の温度下で溶液重合または塊状重合を行ない、メタクリル酸メチル単位3.5～9.8重量%、無水マレイン酸単位1～4.0重量%および芳香族ビニル化合物単位の合計が1～3.5重量%からなり、固有粘度が0.35～3.5dL/gであるような共重合体よりなる樹脂を得ることを特徴とする耐熱性メタクリル系樹脂の製造法。

2. 芳香族ビニル化合物がステレン、ビニルトルエンおよびα-メチルステレンよりなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐熱性メタクリル系樹脂の製造法。

3. メタクリル酸メチル4.0～9.8重量%、無水マレイン酸1～4.0重量%および芳香族化合物の少なくとも1種1～3.5重量%よりなる単量体混合物を重合反応器に供給することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐熱性メタクリル系樹脂の製造法。

4. 共重合体中の無水マレイン酸単位のモル数を α 、芳香族ビニル化合物単位の合計のモル数を β とするとき、 β/α が0.2ないしは5の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐熱性メタクリル系樹脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、耐熱性メタクリル樹脂の製造法に関する。

(従来技術)

一般に、メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル系樹脂は、光学的性質、耐候性等に極めてすぐれ、かつ機械的性質、熱的性質なら

びに成形加工性などにおいてもバランスのとれた性能を有しており、自動車部品、ディスプレー、照明部品、看板、銘板、電気機器部品、光伝送機器部品等の広い分野で使用されているが、耐熱性については必ずしも充分でなく、その用途展開が制約されている分野もかなりあり、そのため耐熱性の向上に対する要求が強く望まれている。

したがつて、メタクリル樹脂の耐熱性を向上させる研究が広くおこなわれ、いくつかの報告や提案がなされており、その1つとして、耐熱成分として α -メチルステレンの如き芳香族ビニル化合物をメタクリル酸メチルと共に重合させる方法があるが、重合速度がきわめて遅く、また、成形品が著しく帶色するなど耐熱性はある程度改善されるものの大きい欠点を有している。

また、3成分系以上の共重合体として、例えばメタクリル酸メチル、 α -メチルステレンおよび無水マレイン酸の共重合体(特公昭45-31953号)、メタクリル酸メチル、ステレ

ンおよび無水マレイン酸の共重合体(特開昭57-153008号)、メタクリル酸メチル、 α -メチルステレン、ステレンおよび無水マレイン酸の共重合体(特願昭54-157559号)等が提案されている。これらのうちメタクリル酸メチル、無水マレイン酸およびこれらと共に重合可能な芳香族ビニル化合物との共重合体の場合には耐熱性は改善されるもの、その製造法においては、例えば、ガスケットを介した二枚のガラスセルにモノマー混合物または部分重合物を注入し、重合硬化する等の方法が用いられているが、生産性が低く、また作業工程が煩雑である等の問題点を有している。さらに、従来提案されている製造法では、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸との間に1:1の電荷移動錯体を形成するため、まずビニル化合物単位と無水マレイン酸単位の1:1共重合体を主とするポリマーが生成し、次いでメタクリル酸メチル単位を主とするポリマーが生成するので、得られるポリマーはメタクリル酸メチル単位、

無水マレイン酸単位および芳香族ビニル化合物単位の組成の異った分子鎖の混合物となり、結局巨視的には、ポリマーの白濁や着色、物性の低下となつて現われるという欠点を有しているために実用化に至つていない現状にある。

(発明の目的)

本発明の目的は、上述したとおり従来技術に鑑み、メタクリル樹脂本来の優れた光学的性質、機械的性質、耐候性および成形加工性などの特徴を低下させることなく、生産性に優れた耐熱性メタクリル系樹脂を製造する方法を開発することにある。

(発明の構成)

本発明の耐熱性メタクリル系樹脂の製造法は、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸および少なくとも1種の芳香族ビニル化合物よりなる単量体混合物を~~良好な~~重合反応器に供給して、100~180℃の温度下で溶液重合または塊状重合を行ない、メタクリル酸メチル単位3.5~9.8重量%、無水マレイン酸単位1~4.0重

量%および芳香族ビニル化合物単位の合計が1~3.5重量%からなり、固有粘度が0.35~5.5dL/gであるような共重合体よりなる樹脂を得ることとなる。

なお、本発明の固有粘度は25℃のクロロホルム中で測定したものである。

本発明の方法によつて得られるメタクリル系樹脂中のメタクリル酸メチルは、メタクリル樹脂本来の光学的、耐候性あるいは機械的性質を保持するため必要な成分で、樹脂中3.5~9.8重量%の範囲含有することが必要であり、より好ましくは4.0~9.0重量%の範囲であり、3.5重量%未満ではメタクリル樹脂としての耐候性や光学的性質が損なわれやすくなり、また9.8重量%をこえると実質的な耐熱性の向上が得られない。

またメタクリル樹脂中の無水マレイン酸は、耐熱性向上のための必須成分であり、樹脂中1~4.0重量%の範囲であり、より好ましくは5~3.5重量%の範囲であり、1重量%未満では

耐熱性の向上が不足となり、また40重量%をこえる共重合体を得るには反応速度が大巾に低下するため工業的には採用しにくい。

さらに樹脂中の芳香族ビニル化合物は、主として無水マレイン酸との共重合性を高めるための成分であり、樹脂中、1~35重量%の範囲含有し、好ましくは5~30重量%の範囲であり、1重量%未満では、共重合性向上の効果が得られにくく、35重量%をこえるとメタクリル樹脂としての光学的性質や機械的性質を損いやすい。

また本発明の樹脂は、固有粘度の値が0.35~3.5 dl/gの範囲にあることが望ましい。樹脂の固有粘度が0.35 dl/g未満であると機械的強度が実用上不十分なものとなり、固有粘度が3.5 dl/gをこえると成形加工が困難となる。より好ましい固有粘度の値は0.40~2.0 dl/gの範囲である。

また本発明の樹脂中の残存单量体量は、1.5重量%以下、好ましくは1.0重量%以下である

ことが望ましい。樹脂中の残存单量体量が1.5重量%をこえると耐熱変形性が低下し、また極端な場合には、加熱加工時揮発による発泡現象により外観を著しく損ねることがある。

さらに樹脂中の残存無水マレイン酸单量体は耐水性にも大きく影響を与えるため、その残存量を0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下とするのが望ましい。

本発明の方法で使用される重合法は、塊状重合または溶液重合がよい。本発明の方法を溶液重合によつて実施する際に使用される溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン等があげられる。これらは1種または2種以上用いることができ、その使用量は单量体全量に対して1~50重量%の範囲である。使用溶剤の量が50重量%をこえると重合速度が低下するので好ましくない。

塊状重合および溶液重合における重合温度は、100~180°C、好ましくは120~170°Cの範囲である。重合温度が100°C未満では十分な反応速度が得られず、無水マレイン酸の反応性の低下が認められ、180°Cをこえるとメタクリル酸メチルのオリゴマー生成等の副反応が起り易く不利である。

本発明の塊状重合または溶液重合においては、ラジカル重合開始剤を用いて行うこともできる。使用されるラジカル重合開始剤としては、例えばジ-tert.-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、ジ-tert.-ブチルバーフタレート、ジ-tert.-ブチル-バーベンゾエート、tert.-ブチルバーアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert.-ブチルバーオキシ)ヘキサン、ジ-tert.-ブチルバーオキサイド、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert.-ブチルバーオキシ)ヘキサン等の有機過酸物；アゾビスイソブタノールジアセテート、1,1-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、2-

-フエニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシベレロニトリルおよび2-シアノ-2-ブロビルアゾホルムアミド等のアゾ化合物があげられる。これらのラジカル重合開始剤は、1種または2種以上組合せて使用できる。ラジカル重合開始剤の使用量は、单量体全体に対して0.0001~1.0重量%、好ましくは0.01~1重量%である。0.0001重量%未満では重合速度が遅くて生産上不利であり、また1.0重量%をこえると得られる樹脂の物性低下や着色の原因となる。

また本発明の方法においては、分子量を調節する目的でメルカブタン等の連鎖移動剤が使用できる。使用されるメルカブタン類の例としては、アルキル基または置換アルキル基を有する第1級、第2級、第3級メルカブタン；例えばローブチルメルカブタン、イソブチルメルカブタン、エオクチルメルカブタン、エードデシルメルカブタン、sec.-ブチルメルカブタン、sec.-エドデシルメルカブタン、tert.-ブチル-

メルカブタン、tert. - ドデシルメルカブタン；芳香族メルカブタン、例えば、フェニルメルカブタン、テオクレゾール、4-tert. - ブチル - 0 - テオクレゾール；テオグリコール酸とそのエステル；エチレンテオグリコール等の如き炭素数3～18のメルカブタンが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。これらのメルカブタンのうち、tert. - ブチルメルカブタン、n-ブチルメルカブタン、ローオクチルメルカブタン、ロードデシルメルカブタンが好ましい。メルカブタンを使用する場合は、単量体に対して1モル%以下である。1モル%をこえる場合は、分子量が小さくなり、物性が低下する。

本発明の方法において使用される重合装置としては、特に限定されず、例えば槽型、塔型、管型、グクト型等の種々のもののがあらざることができるが、重合反応器内の重合反応性の均一性を保持するという観点から十分な攪拌・混合を

行うことのできる完全混合型反応槽、ブレーカー型反応器およびそれらの組合せたものから選ばれたものがよい。これらの重合装置を用いる場合の重合は、回分式または連続式のいずれも適用できる。

回分式または連続式によつて樹脂を製造する際の重合反応器へ供給されるメタクリル酸メチルと無水マレイン酸の組成割合は、得られる樹脂の物性および重合反応性に大きな影響をおよぼすので、採用する重合方式、到達重合率を考慮して適宜選択する必要がある。

本発明を制約するものではないが、重合反応器より揮発性成分分離除去装置へ導かれる段階での重合率としては、重合率を ϕ とすると

$$4.0 < \phi < 7.0 \exp(-0.012T - 1.8)$$

の範囲に管理することが実用上有利である。式中Tは重合反応系内の温度(℃)を示す。重合率が4.0%未満では、未反応モノマーを主体とする揮発性成分の分離費用が増大し工業的メリットが少なくなる。又7.0 $\exp(-0.012T -$

1.8)をこえる重合率の場合、重合反応系の粘度が増大し、攪拌と混合に多大の労力を必要とする。

重合反応器へ供給する単量体混合物の組成は、本発明の目的を達成するためには下記の範囲にあることが必要である。

メタクリル酸メチル 4.0～9.8重量%、より好ましくは4.5～9.0重量%、

無水マレイン酸 1～4.0重量%、より好ましくは5～3.5重量%、

芳香族ビニル化合物 1～3.5重量%、より好ましくは5～3.0重量%、

メタクリル酸メチル単位が9.8重量%を超えると、耐熱性の実質的効果はなく、4.0重量%未満および芳香族ビニル化合物合計が3.5重量%をこえるものは耐候性、強度等物性がメタクリル樹脂としては劣るものになる。無水マレイン酸または芳香族ビニル化合物が、それぞれ1重量%未満では両者の相乗効果は小さい。無水マレイン酸が4.0重量%をこえると製造上多く

の制約を伴い工業上不利である。

芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸による耐熱性向上のより良い相乗効果を得るために、共重合体中の無水マレイン酸単位のモル数を α 、芳香族ビニル化合物単位の合計モル数を β とするとき、 β/α が0.2ないしは5の範囲に調整することが望ましい。 β/α が0.2未満の場合には製造条件の制約が多くなり生産性が低くなる傾向にある。一方、 β/α が5を超える共重合体は、着色の傾向にあり、また、メタクリル樹脂としての透明性等の物性低下の傾向が認められる。

本発明の方法において使用する芳香族ビニル化合物の代表例としては、ステレン、アラルキルステレン例えばn-、m-およびp-メチルステレン、1,3-ジメチルステレン、2,4-ジメチルステレン、アルエチルステレン、p-第3級ブチルステレン等、 α -メチルステレン、 α -エチルステレン、 α -メチル-p-メチルステレン、ビニルナフタレンなどのモノビニリ

テニ芳香族炭化水素、o-、m-およびp-クロロステレン、2,4-ジプロモスクレン、2-メチル-4-クロロステレンなどのアルハロモノビニリデン芳香族炭化水素があげられる。アルハロモノビニリデン芳香族炭化水素を使用し長期にわたる生産では装置の腐蝕対策が必要である。生産性及び物性面のバランスの点からは、特にステレン、ビニルトルエン及び α -メチルステレンよりなる群より選ばれた少なくとも1種を用いるのが望ましい。

上述したような方法によつて製造された本発明の樹脂中には、未反応单量体および／または溶剤等の揮発性成分を含有するので、引続き減圧下に加熱して揮発物の大部分を分離除去するか、あるいは溶解、再沈、乾燥の方法により、所定量の残存单量体含有量とする。揮発性物の除去に使用される装置としては、例えば公知のペント押出機または他のデボラタイザーがあげられる。揮発分離された共重合体は、溶融状態でダイス等から押出されて所望の形状に成形し

て使用される。

本発明の方法によつて得られる樹脂においては、品種および品質上の要求から、必要に応じて他の少量のコモノマーの併用、可塑剤、架橋剤、熱安定剤、着色剤、紫外線吸収剤および離型剤等を添加することもできる。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、実施例中の各は質量%を表わす。

なお、実施例中の樹脂物性の評価は次の方法を用いて行つた。

(1)耐熱分解性

石英スプリング式簡易熱天秤を使用し、窒素ガス通気下、290°C 10分間での加熱減量(重量%)を測定した。なお、カラム径3.0mm、窒素流量30cc/分である。

(2)耐熱変形性

ASTM-D-1525によるピカート軟化温度(VSP)(°C)およびASTM-D-648による熱変形温度(HDT)を測定

した。

(3)価値

ASTM-D-1003

(4)引張強度

ASTM-D-1525

(5)組成分析

赤外分光光度、酸価滴定等より求めた。

(6)射出成形板の色調および透明性

目視

(7)耐候性

加速暴晒試験 1100時間、スガ佛塑耐候試験機、温度60°C、カーボンアーキ灯、1時間当たり12分降雨

(8)耐煮沸性

寸法2mm×50mm×100mmの試験片を100°Cの純水に4時間浸漬し、白化の程度を目視判定した。

なお、実施例1～7、比較例1～2では物性評価用の射出成形板作成にあたり、樹脂1000gに対し下記の添加剤を添加ブレンドした。

紫外線吸収剤としてチヌビン(商標)P(チバガイギー社製)0.3%、安定剤としてMerk(商標)529(アデカカーガス株社製)1%、離型剤としてステアリン酸モノグリセライド1%

実施例1～6、比較例1

表1に示す割合で重合原液を3L調製した。無水マレイン酸は、室温で溶解した。重合原液を耐圧10kg/cm²の攪拌機つき5L重合反応器で、実質的に酸素をのぞいた状況下で、反応器内を表1に示す温度に保持し、表1に示す時間重合させた。引き続温度240°C、真空圧1.5mmHgabs./C保持された揮発分離除去装置で処理し、透明の共重合体を得た。

得られた共重合体の物性を評価し、その結果を表1に示す。

実施例7、比較例2～3

表1に示す組成の重合原液を調製した。この重合原液を50Lの完全混合型重合反応器に、滞留時間が表1に示される時間となる速度で速

統的に一端より供給し、供給速度と実質的に同じ速度で他端より連続的に取出した。反応器内重合系の温度は145℃に保持した。重合器より取出した生成物の固型分含有量は表1の通りであつた。この反応生成物を実施例1の温度245℃、真空圧1.0mHgabsに保持された揮発分分離除去装置に通して連続的に処理し、共重合体を得た。この共重合体について物性を評価した。得られた結果を表1に示す。

比較例3～4

表1に示す組成割合の重合原液を調製した。

別に大きさが250×300mm、厚さが6mmの2枚の硝子板の外周辺近を、柔軟性のある塩化ビニル製ガスケットで張り回し、2枚の硝子板の距離が3.5cmになるようにして、セルを組み立て、準備しておく。

前記の重合原液を50torrの減圧下で攪拌を続けながら、2分間の脱気操作を行い、減圧を解いて常圧に復した後直ちに準備したガラスセルに注入し満す。

次いで70℃に温調した温水槽に18時間保ち、その後130℃に温調した熱風循環オーブンで2時間保つて後、室内で静置放冷して硝子板を除去し、シート状樹脂を得た。

このシートの物性評価し、表1にその結果を示す。

この方法では操作が複雑であるばかりでなく、生産性が低く、外観も劣つたものであつた。

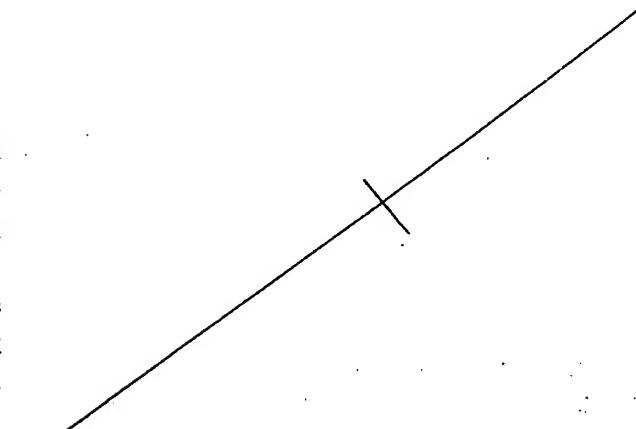


表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合原液組成(重量部)	メタクリル酸メチル	55.04	59.4	77.3	78.4	67	70	78	100	35	60	52.4
	無水マレイン酸	8.00	3.0	1.0	9.8	15	5	8	—	15	20	30
	芳香族ビニル化合物	16.96	14.6	p-メチル スチレン 12.7	α-メチル スチレン 11.8	α-メチル スチレン 18	α-メチル スチレン 25	スチレン 10 α-メチル スチレン 4	—	スチレン 50	スチレン 20	スチレン 10
	溶媒	トルエン 20.00	—	—	—	—	—	エチルベンゼン 1.0	—	エチルベンゼン 10	—	—
	メルカプタン (注1)	A 0.2	—	A 0.25	B 0.1	—	—	A 0.2	B 0.2	—	C 0.1	D 0.1
	重合開始剤 (注2)	—	—	—	DCP 0.006	—	—	—	DTBP 0.005	—	—	—
重合条件	温度 (℃)	160	160	140	120	160	160	145	160	135	170	170
	時間 (時間)	1	1	3	4	0.75	2	1.75	1	1.75	1.8	1.8
重合率 (%)		50.3	62.8	58.0	45.8	62.0	57.9	48.0	58.0	—	98.7	90.5

注1) A: tert-ブチルメルカプタン、B: ニーオクチルメルカプタン、C: ベンジルバーオキサイド、D: ラウロイルバーオキサイド

注2) DPC: ジクミルバーオキサイド、DTBP: ジ-tert-ブチルバーオキサイド

表 1 (続き)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
共重合体の物性	残存モノマー(合計%)	0.7	0.8	0.5	0.6	0.5	0.2	0.4	0.3	0.5	1.3	9.5	
	固有粘度(dL/g)	0.58	0.91	0.50	0.51	0.38	0.41	0.55	0.58	0.48	—	—	
	耐熱性	V S P (℃)	131	133	135	136	146	130	138	119	138	131	106
		H D T (℃)	114	116	118	120	130	115	121	101	118	113	89
	共重合重体量組成%	メタクリル酸メチル単位	61	64	71	67	61	78	70	100	29	60	63
		無水マレイン酸単位	15	22	12	16	20	9	12	—	17	18	11
		芳香族ビニル化合物単位	24	14	17	17	19	15	18	—	54	22	26
	外観	透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	弱く白濁	白濁	白濁	
		着色	無色	無色	ごくわずかに 黄色に着色	ごくわずかに 黄色に着色	ごくわずかに 黄色に着色	ごくわずかに 黄色に着色	無色	無色	黄色	黄色	
		疊合率(%)	1.1	0.9	1.4	1.1	1.3	1.0	0.9	0.8	1.1	—	—
機械的性質引張強度(kg/cm ²)		67.1	71.6	72.8	66.5	57.7	70.3	71.5	78.9	58.9	54.1	50.8	
耐煮沸性		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	白化	白化	
耐候性		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	着色	着色	着色	

(発明の効果)

以上において詳述したとおり、本発明の耐熱性メタクリル系樹脂の製造法は、生産性に優れ、また得られた樹脂は透明性、耐熱変性性、帶色性、機械的性質および成形加工性等にすぐれるために、ディスプレー、照明部品、自動車部品、電機部品、光学ディスク、レンズ等の成形品、光学繊維、看板等のシート材料などの用途に使用でき、その工業的価値は極めて大である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢敏夫



THIS PAGE BLANK (USPTO)